

锂离子动力电池 将迎来大发展

赵县强能电源有限公司 刘庆国 路杰

河北赵县新寨店工业园明珠路7号

qliu9022@126.com

深圳市鑫永丰科技有限公司 刘立君

深圳宝安区龙华镇新永丰工业园镇

tom@auto-energy.cn

锂电池在手机、笔记本、电动工具等传统市场，每年增长率15-20%。

电动汽车和储能市场的规模还小，发展速度不如人们预期。锂电池电动汽车安全性、性价比与现有的动力系统还有差距。

2014年锂离子电动自行车产量将达到或超过电动自行车总产量10%，达到350万辆。2014年京、津、广一线城市锂电自行车销售将达到电动自行车的20%，

锂离子电动自行车、摩托车和低速电动汽车在我国将有突破性的进展。

2013年底我国规模以上锂离子电池企业超过600家
我国已有多达171家正极材料生产企业
有电解液厂商45家左右，全年总产能15万吨以上
隔膜领域的厂商有46家，设计产能超过18亿平

我国锂离子电池市场竞争进一步加剧，整个产业面临严峻局面。

我国锂离子电池行业，明显分成两个集团，一个是国家队，一个是草根队。前者申请和承担国家项目，发展有世界竞争力的产品。后者在竞争中提高效率，降低成本，扩大锂离子电池的市场占有率。

以18650圆形电池，来说明国内市场竞争形势

三元正极每安时售价<2.5元，每瓦时<0.70元（NCM）

LM0正极材料1.50Ah, 售价3.0元，每瓦时0.54元

1-2年内每瓦时售价可降低到0.50元

锂离子电池的价格已经有很强的竞争性，每瓦时的价格已低于镍镉和镍氢电池，正接近铅酸。这给锂离子电池的大规模应用创造了条件。

锂电自行车，锂电池组（**500-700瓦时**）价格已低于**600**元。

一辆运行100公里的纯电动车需要12-15KWh，电池本体的价格可以降低到0.7-1万元，电池组的价格应低于1.5万元。时速100公里，行程100公里的低速电动汽车，售价大约5-6万元，会得到广大低收入阶层支持。

近两年锂电池和电动车最火的名词是“特斯拉”(Tasla Motor),
2013年售出**2.2**万辆纯电动车,今年的预期出货量**3.5**万辆(今年一季度亏损**4800**万美元)。特斯拉之所以获得商业上的成功,将环保概念和超级跑车性能,吸引富人的眼球和荣耀感。这使得电池的高昂成本不再那么突兀,从而可以获得不错的销售量。尽管采取了**4**级电控和多种保护措施,特斯拉半年内发生**5**起火灾。太多锂电池事故,安全性必须重视。**特斯拉(Tesla Motors)**能否成功人们正拭目以待。

动力电池安全性是第一位的,同时必须要考虑资源供给

安全性次序: 镍酸锂 < 钴酸锂
< 三元材料 < 锰酸锂 < 磷酸铁锂

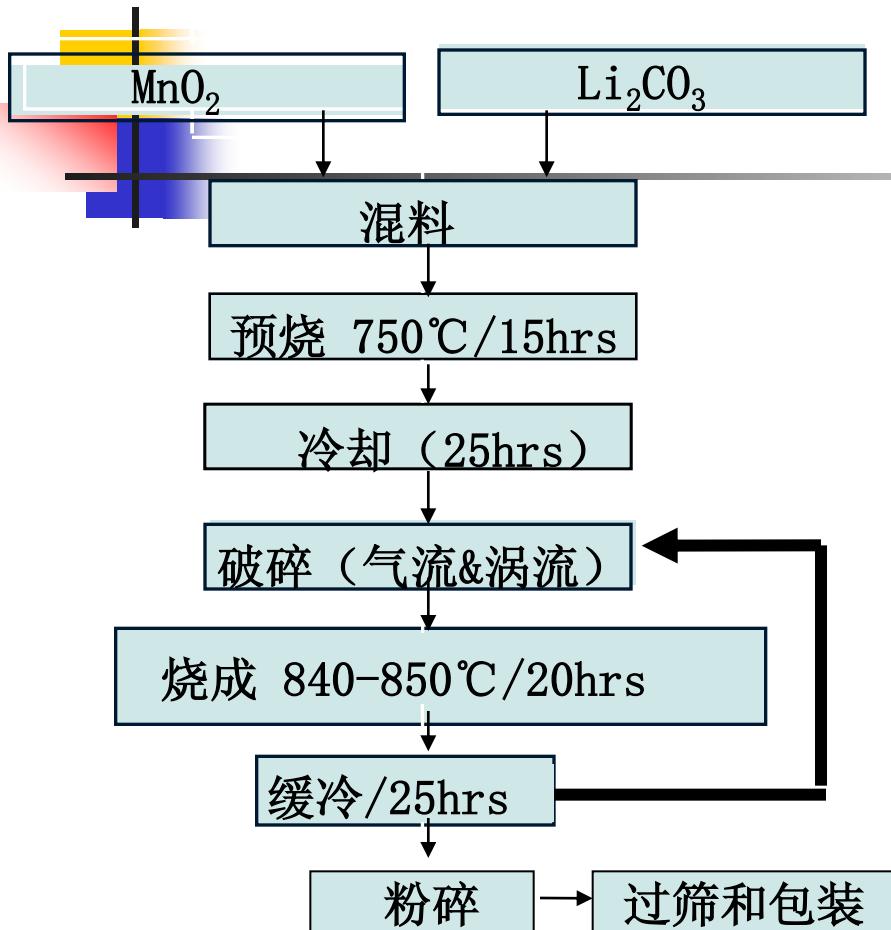
对于动力电池磷酸铁锂、锰酸锂和他们与三元材料的混合物(NCM 20-30%)能满足安全性的要求。

锰资源丰富，价格低，安全性好

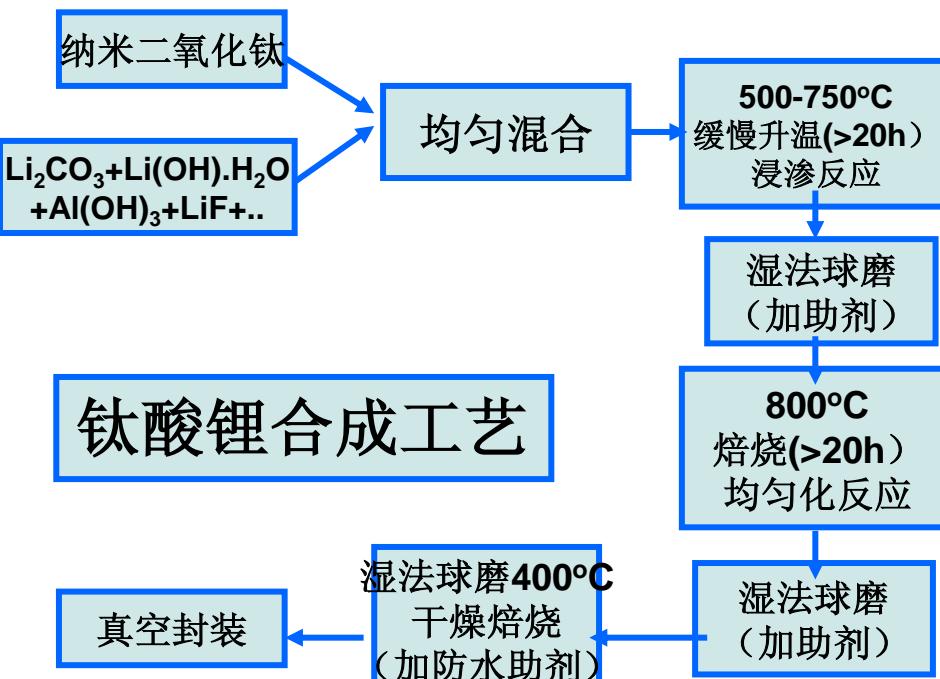
金属元素	金属价格/万元/吨	世界储量 / 万吨	产量 / 万吨
Co	20. 0	830	8. 45
Ni	11. 7	9974	195
Mn	1. 4	4800, 000	2387

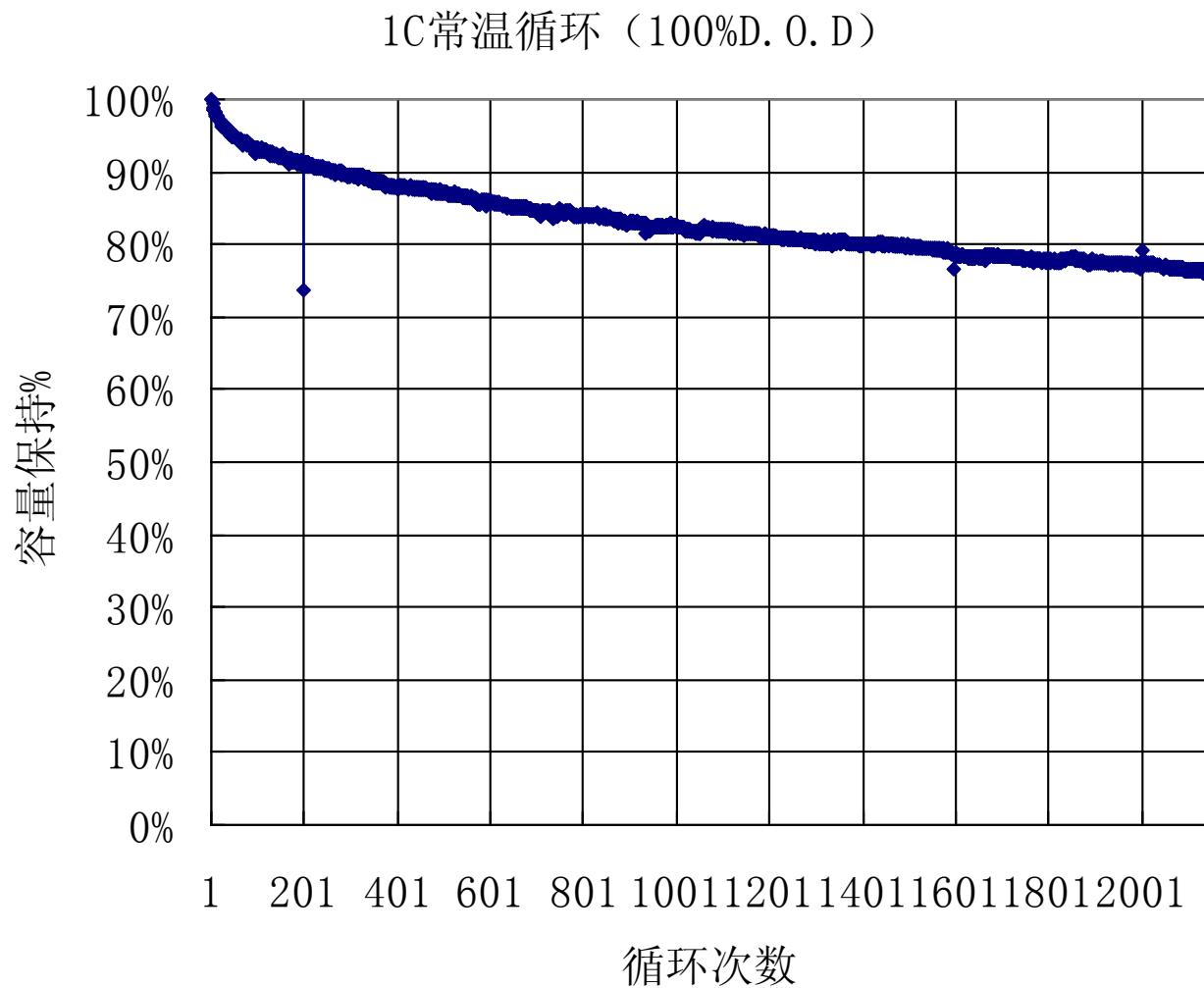
科技部支持项目有能量密度的要求，单体电池的能量密度要达到150 Wh/kg，排除了LFP和LMO正极材料的应用，只能使用LCO和NCM。从现有技术来看，安全性在短时间内很难达要求。同时，世界Co、Ni资源也无法满足几百万、成千万电动汽车的需求。

锰酸锂的生产工艺



赵县强能电源有限公司。2013年销售量
锰酸锂**1480**吨。钛
酸锂已开始批量供应。
每吨锰酸锂售价**3**万
元，钛酸锂**8**万元





QN-D-98 锰酸锂电池常温循环, 1000次 82.6%, 2000次 77%
QN-D-98 锰酸锂在55°C循环: 200次 80.8%, 400次 70.6%

优点是锰资源丰富，价格低，安全性好

缺点是容量低 (98–108mAh/g)，

循环性能差 (500次→2000)

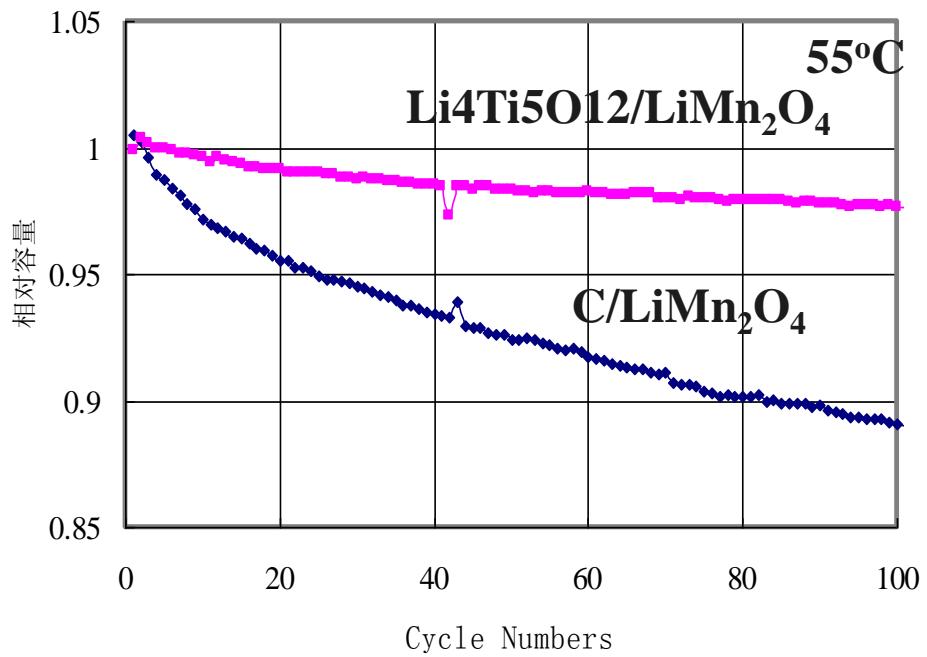
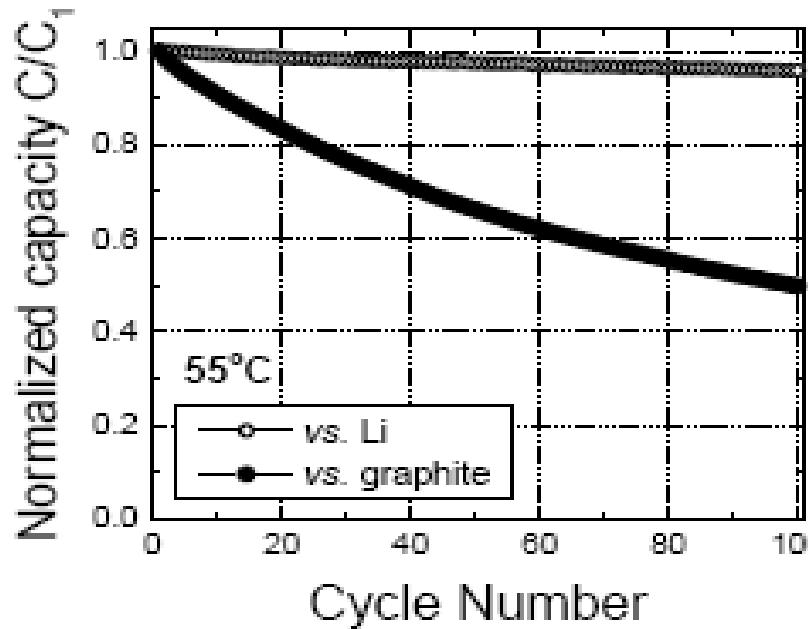
常温和高温储存产生不可逆容量衰减

锰酸锂循环和储存的衰减机理

HF 和 H₂O → Mn⁺⁺溶解 → Mn在负极沉积



不同负极材料对锰酸锂循环性能的影响



加入10-15%钴镍酸锂电池电解液中氟化氢减少锂离子浓度增加

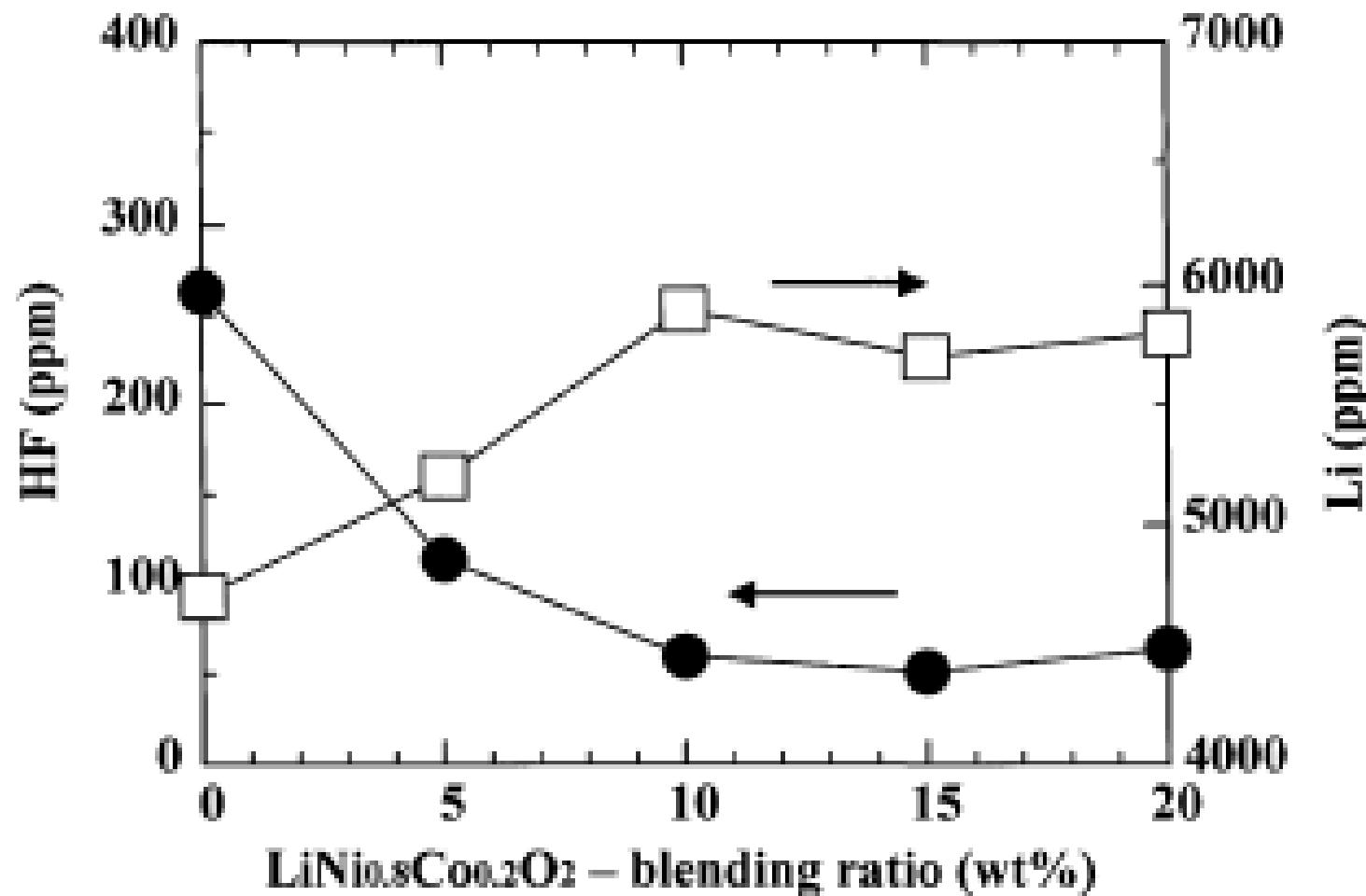


Fig. 1. HF and Li concentrations in electrolyte after storage at 80°C for 10 days. The electrolyte was 1 M LiPF₆ dissolved in EC/DEC.

加入10-15%钴镍酸锂锰的溶解大大降低

80度10天

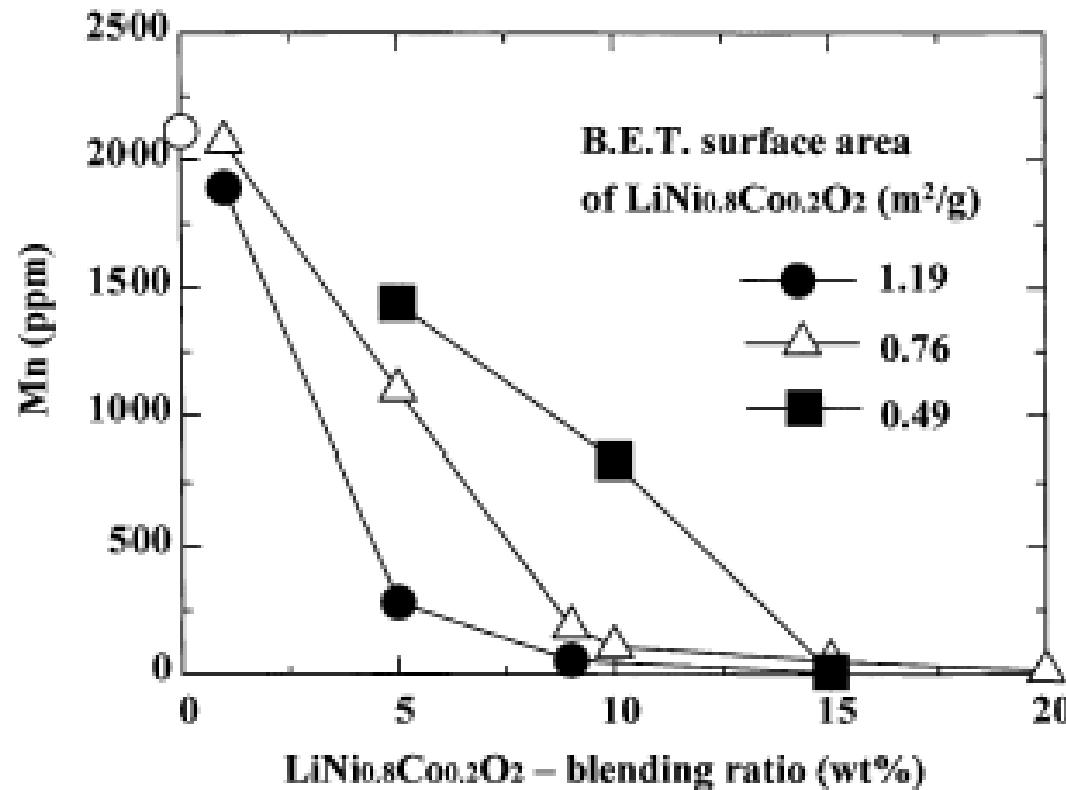
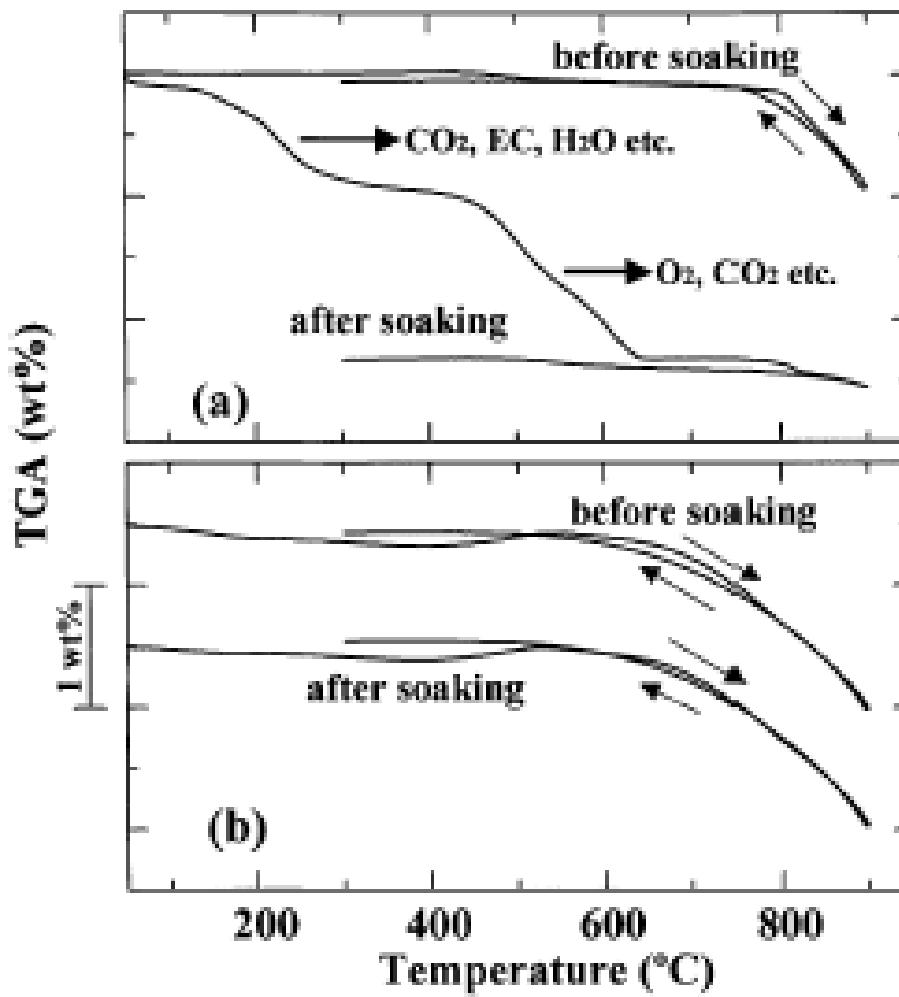


Fig. 2. Mn dissolution from spinel structure into electrolyte after storage test with various LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ blending ratios. The amount of Mn dissolution was also affected by the surface area of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂.

正极+电解液存放十天

80C

Fig. 3. TGA curves of cathode powder before and after storage: (a) without $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ blending; (b) manganese spinel + $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ = 90 + 10 (wt.%). The gas compositions were detected by TG-MAS.



(a):锰酸锂, (b): 锰酸锂+10%钴镍酸锂

解决对策

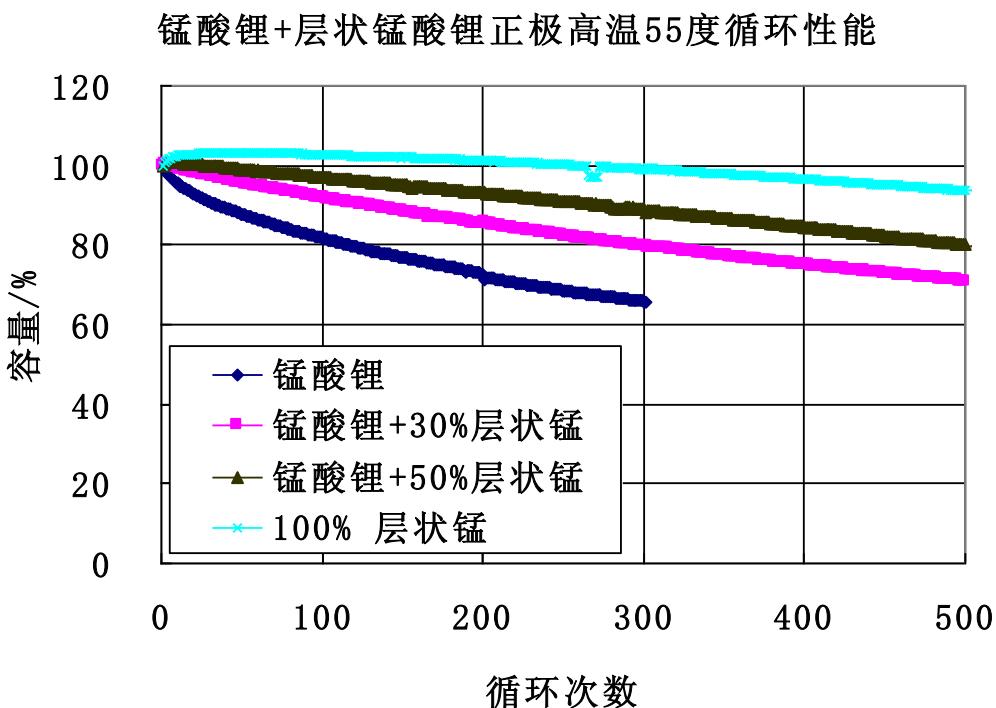
严格控制电池生产过程中环境水分含量，减少HF
加入铝和钴稳定尖晶石结构，降低比表面积
加入20-30NCM 或富锂层状锰酸锂（PH值大络合HF）

为了改善锰酸锂的储存性能，日产Leaf汽车
电池在锰酸锂中加入11%的镍酸锂；

美国通用Volt 汽车加入22%的三元材料。

存储性能得到较大的的改善。他们的生产过
程要求严格的干燥条件。

除加入三元材料外，加入富锂层状锰酸锂
 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2]$ 可大大改善锰酸锂
的高温性能和储存性能

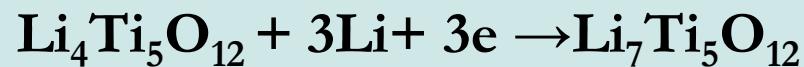


正极材料	55度7天存储容量恢复率%
层状锰酸锂 100%	105.4
层状M锰酸锂 50%	102.7
层状层状锰酸锂 30%	97.3
锰酸锂 QN-D98	87.2
锰酸锂 QN-108	78.8

使用新型零应变负极材料钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

钛酸锂充放电平台比金属锂或石墨碳负极高**1.55 V**，负极不会产生金属锂和析出锂枝晶，并可大大减少**Mn⁺⁺**在负极沉积。这种电池可循环上万次，安全可靠。

充放电时会发生如下反应：



我们的实验表明，锰酸锂和钛酸锂正负极搭配，不仅安全性大幅提升，也让锰酸锂材料原有的诸多缺点，如：循环寿命短、储存性能差、不可逆容量损失高、高温性能差，得到了较好的解决。LTO/LMO电池可高功率充放电，可不带点存放，不存在运输和存放的安全问题。

和铅酸比，LMO/LTO电池的重量比能量比铅酸大一倍，寿命比铅酸长10倍，具有优异的性价比。我们相信，锰酸锂/钛酸锂电池会广泛应用于储能市场。目前每瓦时LMO/LTO电池的价格约1.2元人民币，未来几年价格将会进一步下降

LMO/LTO电池，常温存储90天，容量保持率和恢复率为100%

18650电池
钛酸锂/
锰酸锂
常温存放2年
容量回复率
100%

序号	存放前电压	存放前内阻	存放前容量	2年后电压	2年后的内阻	2年后容量mAh
1	2.65~2.75v	50~70mΩ	实际1300~1400mAh 设计容量1350mAh	2.56	59	1353
2				2.56	56	1369
3				2.54	51	1342
4				2.56	69	1347
5				2.54	54	1358
6				2.56	59	1365
7				2.54	64	1357
8				2.56	51	1348
9				2.56	56	1360
10				2.56	62	1371
11				2.56	72	1356
12				2.56	65	1355
13				2.56	54	1375
14				2.56	70	1345
15				2.56	62	1358
16				2.56	54	1360

LMO/LTO电池，高温存储(60度)7天容量恢复100%，30天恢复率>96%

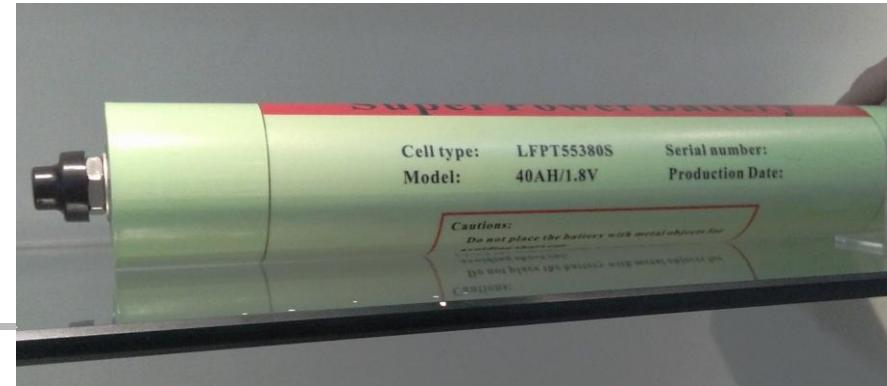
批次	储存条件	初始容量	电压(V)		内阻变化		存储后，再循环的内阻	容量恢复率
			前	后	前	后		
qn0524-18#	60度7天	322.4	2.68	2.60	59.5	85.5	84.1	100.4
qn0524-20#		332.1	2.63	2.58	57.5	79.5	81.2	100.0
qn0524-21#		331.7	2.64	2.59	62.0	84.1	81.5	100.1
qn0504-5#	60度30天	343.5	2.67	2.58	61.2	74.9	74.3	97.5
qn0504-6#		341.8	2.67	2.56	63.6	83.8	83.4	96.2
qn0120-16#		413.7	2.68	2.58	54.5	64.4	64.0	95.2
qn0120-19#		420.7	2.68	2.58	56.5	62.9	63.8	96.7

LTO/LMO电池放电至零伏，室温存放 100%恢复容量

电池批号。 。		存储前容量	存储后	恢复率%	存放前内阻	存放后内阻
			恢复容量			
qn0810-1#	存放18天	461.5	468.1	101.4	57.9	56.8
qn0814-30#		433.9	449.6	103.6	51.9	59.8
qn906-1-4#		437.5	448.9	102.6	74.2	62.8
QN906-2-8#	存放 60天	455.5	466.0	102.3	61.1	65.2
QN0904-9#		413.4	432.5	104.6	89.9	87.7
QN0912-16#		451.6	465.6	103.1	62.5	63.4
qn0909-17#	存放 90天	436.4	448.1	102.7	61.6	59.8
qn0904-7#		430.8	435.5	101.1	62.7	60.1
qn907-13#		451.3	469.7	104.1	60.1	52.7



45Ah LMO/LTO电池



40Ah LPO/LTO电池



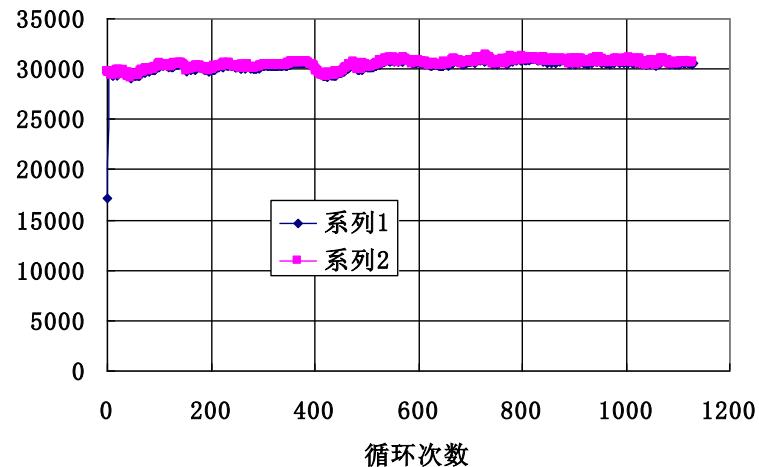
45Ah LMO/LTO电池组



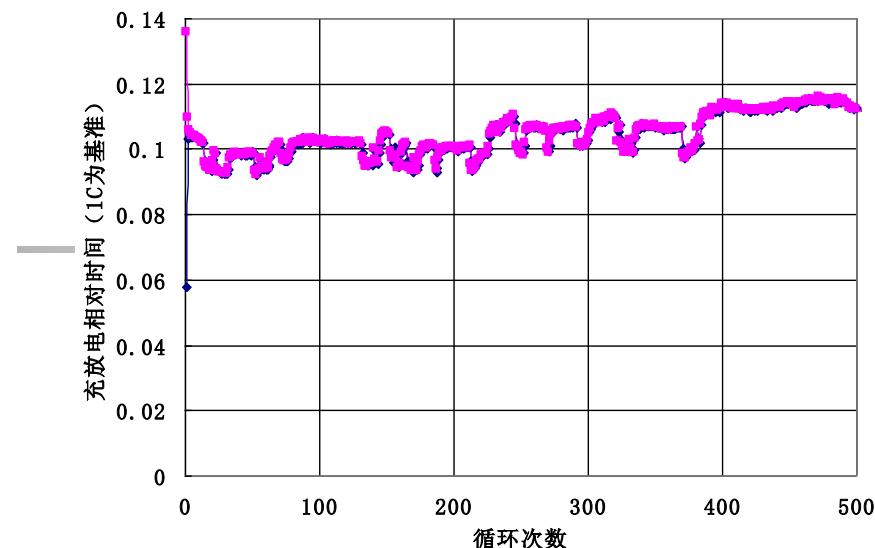
LMO/LTO 50 KWh储能电源

30安时LPO/LTO电池循环性能

■ 红

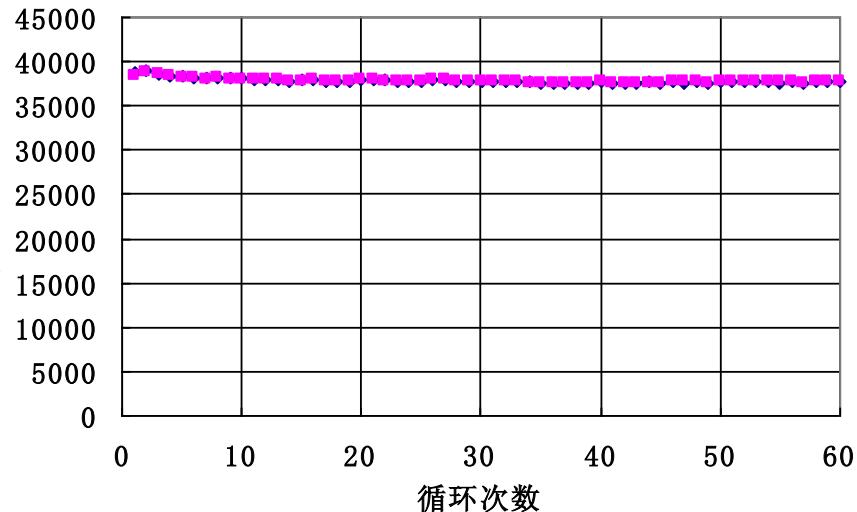


LMO/LTO电池, 10C放电

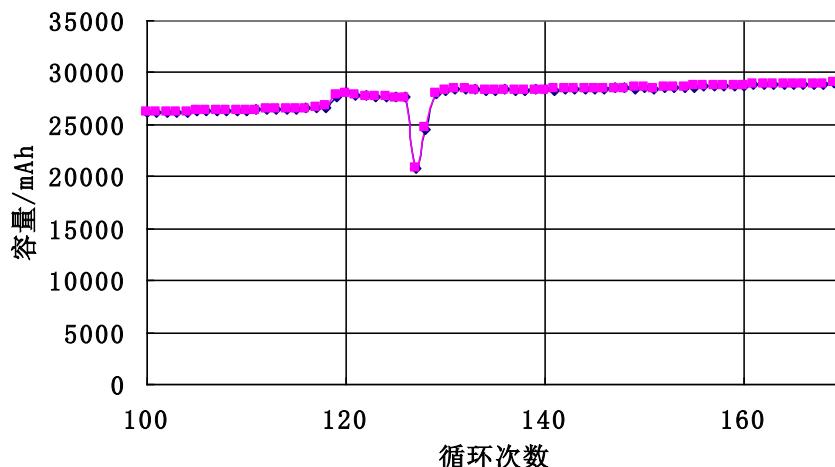


45安时LMO/LTO电池, -20C充放电数据/mAh

■ 红



45安时LMO/LTO电池, -40C充放电容量/mAh



我们估计，通过3-5年努力，取代铅酸电池，每年将生产1500万辆锂电自行车，每年更换锂电池组500万套，这需要年产15GWh锂离子电池

今年生产40万辆低速（铅酸）电动汽车，未来几年低速电动车将用锂离子取代铅酸。3-5年，会实现年生产100万辆100公里时速100公里行程电动汽车，需要15GWh锂离子电池。

如果我国每年生产50万辆类似leaf型的电动车，每两汽车30KWh的动力，总动力电池需要15GWh。每年生产K9型10万辆电动客车，每辆汽车装备150KWh电池，也需要15GWh动力电池。共计30GWh。

国电电力曾经组建专门机构研究如何实现风电平滑入网，其结果认为：储能容量要配到风电装机容量的20%~30%。如果按照截至2010年底的风机累计装机容量41827兆瓦来计算，我国储能行业仅风电这一块就潜藏着8365.4MW - 12548.1MW的市场。以10GW，3小时储能计算，需30GWh储能电站。

我国光伏今年装机容量为10GW，以3小时储能计算，需30GWh储能电站。

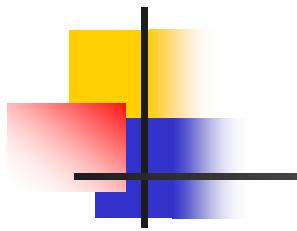
近3-5年，我国每年有150GWh锂电池的需求。2014年我国生产锂离子30GWh，有5倍发展空间。

如用三元才料为正极材料，每万吨可产生电池 0.5GWh，我国需要30万吨三元材料

如使用正三元333材料，每年需要6万吨钴，使用532三元材料需要钴3万吨，钴资源有限，价格必然大为上涨。镍价格已经上涨，如果钴的价格再上涨，锰酸锂和磷酸铁锂正极材料的性价比优势会更为突出。

结论

- 1、政府支持和锂电行业同仁们努力，市场激烈竞争，带来锂电关键材料品质提高和价格降低。锂离子电池每瓦时的价格已低于镍镉和镍氢电池，正接近铅酸。这给锂离子电池的大规模应用创造了条件。
- 2、动力电池安全性是大规模应用的首要条件，同时必须要考虑资源供给。磷酸铁锂、锰酸锂和他们与三元材料的混合物（NCM 20-30%）能满足安全性的要求。锰资源丰富，价格低，安全性好，锰基正极材料将会在动力和储能电池发挥重要作用
- 3、锰酸锂电池的主要问题是二价锰的溶解。溶解的二价锰迁移到负极，在负极沉积，阻塞了锂离子的扩散通道，严重时导致负极和铜箔剥离，致使电池容量快速下降。高温和电解液中的**HF**加速二价锰的溶解。严格控制电池生产过程的水分（水分和**LiPF6**反应生成**HF**）是获得锰酸锂电池长循环寿命的关键。加入富锂层状锰镍酸锂、三元材料和镍酸锂，可大为改善锰酸锂电池的储存性能。
- 4、锰酸锂和钛酸锂正负极搭配，不仅安全性大大提升，也让锰酸锂材料原有的诸多缺点，如：循环寿命短、储存性能差、不可逆容量损失高、高温性能差，得到了较好的解决。
- 5、锂离子电池不能过充是锂离子电池组寿命低的主要原因，开发新的**BMS**系统对每个电池、每级、每层电池的电流、电压、温度等指标进行测量和控制，是必须的。



共同努力
创造新成绩

谢谢大家